



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 113 820**

⑫ Número de solicitud: 9600668

⑬ Int. Cl.⁶: C07G 1/00

C08H 5/02

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: 18.03.96

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: 01.05.98

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.05.98

⑱ Solicitante/s: Luis Pérez Barrenechea
Edif. Catuche, Piso 9 Apto. 9 M
Parque Central
Caracas, VE

⑲ Inventor/es: Pérez Barrenechea, Luis

⑳ Agente: Esteban Pérez-Serrano, M^a Isabel

㉑ Título: Procedimiento para la obtención de lignosulfonatos a partir de caña de azúcar.

㉒ Resumen:

Procedimiento para la obtención de lignosulfonatos a partir de caña de azúcar.

El procedimiento comprende la evaporación parcial del agua contenida en las vinazas o efluentes cargados con productos no fermentados resultantes de la fermentación de la melaza de la caña de azúcar, a temperatura controlada, para aumentar la concentración de lignosulfonatos presente en la solución acuosa hasta un 45-55% en peso y con un 10% en peso de insolubles, y si se desea: (a) reducir el contenido en insolubles en la solución acuosa de lignosulfonatos mediante la separación de los mismos por decantación o centrifugación y/o (b) vaporizar dicha solución acuosa para obtener lignosulfonatos en polvo. Con este procedimiento se soluciona un problema medioambiental por el vertido incontrolado de vinazas y se obtiene un producto con propiedades tensioactivas, adhesivas y dispersantes de amplia aplicación.

ES 2 113 820 A1

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de lignosulfonatos a partir de caña de azúcar.

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un procedimiento para la obtención de lignosulfonatos a partir de caña de azúcar, en particular, a partir de los efluentes resultantes de la producción de etanol por fermentación de la melaza procedente de la caña de azúcar.

Antecedentes de la invención

Los procedimientos habituales de producción industrial de etanol a partir de la caña de azúcar, comprenden las etapas generales:

- molienda de la caña de azúcar para obtener su jugo;

- concentración, normalmente mediante la adición de ácido sulfúrico al jugo de la caña de azúcar, en cantidad suficiente para obtener un pH comprendido entre 5,0 y 6,0, con el fin de forjar sales insolubles que mayoritariamente se retiran por decantación hasta dejar una solución con un contenido en insolubles comprendido entre el 20 y el 30% que se diluye en agua hasta el 50%; y

- fermentación, variable según cada destilería, en la que a dicha solución diluida se le añade levadura en cantidad suficiente para fermentar los azúcares y además, se añade ácido sulfúrico para bajar el pH de la solución diluida hasta aproximadamente 3,7-3,8. La fermentación produce alcoholes, mayoritariamente etanol, y productos no fermentados.

Tras la separación del alcohol se generan unos efluentes cargados con productos no fermentados que se denominan genéricamente vinazas. En general, por cada litro de alcohol que se produce, se generan 12 litros de vinazas.

La composición cualitativa y cuantitativa de las vinazas procedentes de la fermentación de la melaza de la caña de azúcar es variable, aunque habitualmente contienen agua, iones metálicos, restos de levadura, alcoholes tóxicos de número impar de átomos de carbono (metanol), azúcares no fermentables (xilosas, ramosas y pentosas, en general), lignina, y productos derivados de la reacción de la lignina con el ácido sulfúrico.

Las vinazas son productos contaminantes, tienen un mal olor característico y presentan una elevada demanda química de oxígeno (DQO), por lo que constituyen un serio problema medioambiental al que se le debe dar un tratamiento adecuado.

En ocasiones, cuando la destilería se encuentra cerca de la plantación de caña de azúcar se utilizan las vinazas para regar dichas plantaciones. No obstante, por el mal olor que se desprende y lo costoso del transporte, este tratamiento no parece recomendable. El tratamiento más habitual de las vinazas comprende su vertido incontrolado a ríos, pantanos o mares, lo que ocasiona graves problemas medioambientales. Para hacerse una idea de la magnitud del problema medioambiental baste con decir que en un país productor de etanol a partir de caña de azúcar, tal como España, se producen unos 50.000 litros de alcohol al día, por cada destilería, lo que ocasiona la generación de 600.000 litros diarios de vinaza que, habitualmente, se vierten de forma incontrolada

a acuíferos y mares.

Las vinazas tienen un contenido relativamente importante (5-11% en peso) en productos derivados de la reacción de la lignina con el ácido sulfúrico, denominados genéricamente lignosulfonatos. El término "lignosulfonatos" tal como se utiliza en esta descripción, incluye derivados de lignina obtenidos por reacción de lignina con ácido sulfúrico que contienen grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), sulfínicos ($-\text{SO}_2\text{H}$) y sulfénicos ($-\text{SOH}$), así como sus sales metálicas, por ejemplo, los ácidos lignosulfónicos y sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos, principalmente.

Los lignosulfonatos son unos materiales poliméricos complejos, de peso molecular comprendido entre 2.000 y 100.000 g/mol, cuya estructura no es completamente conocida. En general, los lignosulfonatos poseen propiedades adhesivas, dispersantes y modificadoras de la tensión superficial de los líquidos, y de ellas se derivan sus principales aplicaciones.

Por sus propiedades adhesivas, los lignosulfonatos se pueden usar como aglutinante en la fabricación de piezas cerámicas y refractarias, como aglutinante en alimentos para animales, en la estabilización de suelos, en la fabricación de agregados livianos para construcción civil y en la fabricación de pegamentos.

Adicionalmente, los lignosulfonatos pueden utilizarse como dispersantes y tensioactivos aniónicos solubles en agua y en ese caso, encuentran aplicación en la fabricación de colorantes, insecticidas, negro de humo, aditivos para cemento y hormigón, en la fabricación de cerámicas moldeadas, para estabilizar emulsiones asfálticas y emulsiones aceite-agua, como micronutrientes para uso agrícola, como productos para limpieza industrial, en tratamientos industriales de agua, en la fabricación de baterías, en tintas para papel fotográfico, así como en la industria de curtientes y como inhibidor del crecimiento de cristales.

Habitualmente, los lignosulfonatos se obtienen simultáneamente con las celulosas al tratar la madera mediante el procedimiento del bisulfito. Este procedimiento de obtención de celulosa consiste en extraer la celulosa de la madera, disolviendo la lignina y las hemicelulosas con una lejía bisulfitica, preparada por reacción de anhídrido sulfuroso con un carbonato o hidróxido alcalino o alcalinotérreo para generar un bisulfito.

Las maderas preferidas son las maderas leñosas cuyas fibras contienen celulosa, como constituyente principal en una proporción de 40-60%, lignina, en una proporción del 30-40%, y hemicelulosas (polímeros de hexosas y pentosas), resinas y grasas, en una proporción muy pequeña.

La madera leñosa se hace virutas y se cuece hasta convertirla en una pasta. La porción de pasta de celulosa que no se disuelve en la lejía bisulfitica se separa de la solución. Por su parte, la porción de pasta disuelta en la lejía se presenta en forma de un material de color negro y se conoce habitualmente como lejía negra bisulfitica residual, que tiene una composición variable dependiendo de la naturaleza de las maderas utilizadas. Las lejías negras procedentes de maderas resinosas o de árboles frondosos contienen lignosulfonatos de distintos cationes, en su mayoría,

de amonio, sodio y calcio.

Los procedimientos habituales de obtención de lignosulfonatos por tratamiento de la madera con bisulfito presentan algunos inconvenientes, entre los que se encuentran:

- la realización de numerosas operaciones básicas (molienda, cocción, separación), antes de obtener la lejía con los lignosulfonatos, lo que no sólo incrementa el coste del proceso global sino que provoca una reducción en el rendimiento por el elevado número de etapas a realizar; y

- la falta de homogeneidad de los lignosulfonatos obtenidos, pues dependen del material de partida que puede ser muy heterogéneo, provoca serios problemas de ajuste de formulaciones que comprenden lignosulfonatos.

Ahora, se ha encontrado que es posible obtener lignosulfonatos mediante un procedimiento que no sólo supera los inconvenientes previamente mencionados asociados con el método habitual de obtención de lignosulfonatos mediante el tratamiento de la madera con bisulfito sino que además, la realización del procedimiento objeto de esta invención proporciona una solución a un problema medioambiental asociado con el vertido incontrolado de las vinazas, que incluye el aprovechamiento y beneficio industrial, y la reutilización de un sub-producto, contaminante, generado en la producción de etanol por fermentación de la melaza de la caña de azúcar.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de lignosulfonatos a partir de la caña de azúcar, en particular, a partir de las vinazas procedentes de destilerías. En el sentido utilizado en esta descripción, el término "vinazas" se refiere a los efluentes resultantes de la producción de etanol por fermentación de la melaza procedente de la caña de azúcar.

La caña de azúcar es un material muy abundante en muchos países no industrializados, que son productoras habituales de etanol.

El procedimiento de obtención de lignosulfonatos proporcionado por esta invención comprende la realización de diferentes tratamientos a la vinaza dependiendo de las aplicaciones finales a las que van destinados los lignosulfonatos y de su forma de presentación (líquida o en polvo). Estos tratamientos comprenden, en general, la concentración de los lignosulfonatos en la solución acuosa y la eliminación de los insolubles en la solución acuosa de lignosulfonatos. Como se mencionará más adelante, el contenido en insolubles limita las aplicaciones de las soluciones de lignosulfonatos obtenidas.

En una realización del objeto de esta invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de lignosulfonatos en solución acuosa, a partir de vinazas, que comprende evaporar parcialmente el agua presente en las vinazas, controlando la temperatura, con el fin de aumentar la concentración de los lignosulfonatos en la solución acuosa.

Como se ha mencionado en los Antecedentes de la Invención, la composición de las vinazas es relativamente variable, si bien, en general, contienen de un 6 a un 11% en peso de lignosulfonatos, entre un 88 y un 93% en peso de agua y alrededor

de un 1% en peso de sólidos insolubles, principalmente sulfato cálcico.

La evaporación del agua se debe realizar con control de temperatura con el fin de evitar el arrastre de los lignosulfonatos, normalmente a temperaturas inferiores a 90°C, preferentemente entre 15°C y 80°C, y aplicando las presiones adecuadas. En una realización particular, la evaporación del agua se realiza a temperaturas moderadas y presión elevada, de hasta 10⁸ pascales (Pa).

Para la evaporación del agua se puede utilizar cualquier equipo convencional adecuado que pueda trabajar dentro de unos límites en los que no arrastre el producto activo volátil. Ejemplos de estos equipos pueden ser evaporadores o concentradores provistos de medios para controlar la temperatura y la presión, por ejemplo, concentradores que pueden ser calentados por cualquier fuente de energía, por ejemplo, vapor caliente, y provistos de una bomba de vacío. En una realización particular, se utiliza un concentrador-evaporador de cuatro cuerpos calentado con vapor caliente y en el que se aplica vacío en el segundo cuerpo [véase el Ejemplo 1].

La evaporación del agua de la vinaza se puede llevar hasta obtener una solución con una composición típica de 45-55% en peso de lignosulfonatos, 35-45% en peso de agua y alrededor de un 10% en peso de insolubles. Estas soluciones pueden ser comercializadas sin tratamiento posterior o bien, pueden ser tratadas para reducir el contenido en insolubles. A modo de ejemplo, mientras que estas soluciones acuosas, con un 10% en peso de insolubles y una relación en peso lignosulfonatos: agua de 1:1, pueden ser utilizadas en la elaboración de piensos y aglomerados, para aplicaciones de los lignosulfonatos con hormigón hay que eliminar los insolubles puesto que pueden ocasionar problemas de obstrucción y obturación de conductos, entre otros.

Por consiguiente, la invención también proporciona un procedimiento para la obtención de lignosulfonatos en solución, con un bajo contenido en insolubles, que comprende las etapas de:

- a) evaporar parcialmente el agua de las vinazas, hasta obtener una solución con una composición típica de 45-55% en peso de lignosulfonatos, 35-45% en peso de agua y alrededor de un 10% en peso de insolubles, según el procedimiento previamente mencionado; y

- b) separar los insolubles presentes en la solución resultante de la etapa anterior.

La separación de los insolubles puede realizarse por cualquier técnica adecuada, por ejemplo, por decantación o por centrifugación, o por mezcla de ambas técnicas, dependiendo del grado de eliminación de insolubles que se desee.

Cuando la separación de los insolubles se realiza por decantación, se carga, al menos, un decantador, con las dimensiones variables y ajustadas a los requerimientos de producción, con la solución cargada con insolubles y se deja reposar durante un tiempo adecuado para que se depositen los insolubles por gravedad. En una realización particular, el decantador es cilíndrico, tiene un fondo cónico y está dotado de unas salidas laterales a distintas alturas destinadas a facilitar la recogida periódica de muestras para su análisis

con el fin de determinar su contenido en insolubles. Para ello, una muestra recogida a una altura determinada se centrifuga y se determina su contenido en insolubles, que será indicativo del contenido en insolubles en la solución a la altura considerada. En ocasiones, el decantador puede calentarse a una temperatura de hasta 80°C aproximadamente, por ejemplo, con vapor caliente procedente de la evaporación del agua de la vinaza, con el fin de calentar la corriente de alimentación al decantador y favorecer la separación de los insolubles. Mediante el empleo de decantadores se puede obtener una separación de los insolubles del orden del 70%, operando a temperatura ambiente, al cabo de 3-5 días, es decir, para una alimentación al decantador de una solución con un 10% en peso de insolubles, se puede obtener una solución con un contenido en insolubles de aproximadamente el 3% en peso al cabo de 5 días a temperatura ambiente (15-25°C).

Cuando se desea una mayor separación de insolubles, la solución cargada puede ser sometida a una centrifugación mediante el empleo de los equipos adecuados, tales como centrifugadoras discontinuas o centrifugadoras del tipo que eliminan sólido de forma continua. Mediante el empleo de centrifugadoras se puede obtener una separación de los insolubles casi completa, pudiendo obtenerse soluciones acuosas de lignosulfonatos con un contenido en insolubles igual o inferior al 1% en peso.

La centrifugación puede realizarse sin decantación previa, es decir, alimentando las centrifugadoras directamente con la solución cargada con insolubles (10%) o bien de descargar parcialmente la solución de insolubles tras la realización de una etapa de decantación.

Las soluciones descargadas de insolubles pueden ser utilizadas, por ejemplo, para aplicaciones con hormigón. No obstante, el manejo, depósito y transporte de grandes volúmenes de líquidos es siempre costoso y complicado y requiere de medios e instalaciones costosas y voluminosas. Por tanto, en ocasiones puede ser conveniente almacenar, distribuir y transportar los lignosulfonatos en forma de polvo, que requiere menores volúmenes y puede resultar más sencillo y económico. Para ello, la solución acuosa de lignosulfonatos descargada en insolubles se somete a una operación de secado hasta obtener los lignosulfonatos en polvo, con un contenido máximo en humedad del 3% en peso. Esta etapa de secado se puede realizar por pulverización, atomización o vaporización mediante el empleo de los equipos adecuados, por ejemplo, atomizadores (spray-dryer), tambores o pulverizadores convencionales apropiados, que no destruyan los volátiles.

El producto en forma de polvo se debe ensacar en sacos especiales porque es muy higroscópico.

El procedimiento objeto de esta invención puede realizarse bien en continuo o bien en lotes (batch), controlando los caudales de las alimentaciones y salidas a los distintos equipos utilizados.

El procedimiento objeto de esta invención presenta numerosas ventajas frente a los procedimientos habituales de obtención de lignosulfonatos, ya que:

- es un procedimiento más sencillo, que re-

quiere la realización de menor número de etapas, lo que reduce su coste y aumenta el rendimiento global del proceso;

- es un procedimiento modular que permite obtener lignosulfonatos bien en solución acuosa, con la concentración deseada y con el grado de insolubles permitido según la aplicación, o bien en forma de polvo, lo que facilita y economiza su transporte y depósito; y

- los lignosulfonatos obtenidos (en solución o en polvo) presentan una elevada homogeneidad debido a que el material de partida es siempre el mismo o muy similar, lo que simplifica enormemente la elaboración de formulaciones que comprenden lignosulfonatos.

Los siguientes ejemplos ilustran formas particulares de realizar la invención.

Ejemplo 1

Obtención de una solución enriquecida en lignosulfonatos

Una vinaza procedente de una destilería para la producción de etanol a partir de caña de azúcar, por fermentación de melaza procedente de caña de azúcar, tiene un contenido en agua del 92% en peso, un 6,5% en peso de lignosulfonatos, y un 1,5% de insolubles, mayoritariamente sulfato cálcico. La vinaza sale de la destilería a una temperatura de 96°C.

Dicha vinaza se introduce en un concentrador evaporador de cuatro columnas verticales de flujo ascendente, calentado por vapor, de acuerdo con las siguientes condiciones:

Temperatura de la vinaza de entrada al concentrador: 96°C

Caudal de la vinaza al concentrador: 15.000 litros/hora (L/h)

Temperatura del vapor a la entrada del primer cuerpo: 120°C

Temperatura de salida del vapor por el cuarto cuerpo: 55°C

Presiones:

- primer cuerpo: 10⁵ Pa

- segundo cuerpo: 0,5x10⁵ Pa

- tercer cuerpo: 0,55x10⁵ Pa, y

- cuarto cuerpo: 0,6x10⁵ Pa.

Operando de esta manera se obtiene una solución enriquecida en lignosulfonatos, con una composición media de un 45% en peso de lignosulfonatos, un 45% en peso de agua y un 10% en peso de insolubles. El caudal de salida de esta solución es de 2.182 L/h y la temperatura de la misma es de 80°C.

Ejemplo 2

Obtención de una solución de lignosulfonatos sustancialmente exenta de insolubles

Con el fin de separar los insolubles presentes en una solución de lignosulfonatos obtenida según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, con un contenido en insolubles del 10%, una corriente con dicha solución se introdujo en un decantador de 100 toneladas (Tm) de capacidad provisto de salidas a distintas alturas para el control periódico de los insolubles. Para determinar el contenido en insolubles de la solución en cada altura o nivel, se centrifuga una muestra de dicha solución recogida a la altura en cuestión y se determina su contenido.

La corriente se introducía en el decantador a la temperatura de salida del concentrador-evaporador, aproximadamente 80°C.

La solución se dejó reposar en el decantador para que se depositaran los insolubles por gravedad, a 25°C, observándose que al cabo de 5 días, el contenido en insolubles de la solución, en la salida inferior del decantador, era menor al 3% en

peso.

Ejemplo 3

Obtención de lignosulfonatos en polvo

Una solución acuosa de lignosulfonatos con un contenido en insolubles inferior al 3% en peso, obtenida según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se sometió a un tratamiento de secado en un spray dryer.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de lignosulfonatos, en solución acuosa, a partir de vinazas procedentes de caña de azúcar, que comprende evaporar parcialmente el agua presente en las vinazas, controlando la temperatura, con el fin de aumentar la concentración de los lignosulfonatos en la solución acuosa.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la vinaza contiene de un 6 a un 11% en peso de lignosulfonatos, entre un 88 y un 93% en peso de agua y alrededor de un 1% en peso de sólidos insolubles.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la evaporación del agua se realiza con control de la temperatura, a una temperatura inferior a 90°C.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que la evaporación del agua se realiza a una temperatura comprendida entre 15°C y 80°C.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la evaporación del agua se realiza a una presión hasta 10^8 pascales (Pa).

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la evaporación del agua se realiza a 80°C y $0,5 \times 10^5$ Pa.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa de lignosulfonatos obtenida presenta la siguiente composición:

- 45-55% en peso de lignosulfonatos,
- 35-45% en peso de agua, y
- alrededor de un 10% en peso de insolubles.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además, la etapa de separar los insolubles presentes en la solución previamente obtenida por decantación o por centrifugación, o por mezcla de ambas.

9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la solución acuosa de lignosulfonatos obtenida tiene un contenido en insolubles inferior al 3% en peso.

10. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que la solución acuosa de lignosulfonatos obtenida tiene un contenido en insolubles inferior al 1% en peso.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1 u 8, que comprende además, la etapa de secar la solución de lignosulfonatos mediante pulverización o atomización.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el lignosulfonato obtenido se encuentra en forma de polvo con un contenido en humedad inferior al 3% en peso.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

⑪ ES 2 113 820

⑫ N ° solicitud: 9600668

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 18.03.96

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁶: C07G 1/00, C08H 5/02

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	BASE DE DATOS WPIL en QUESTEL, semana 9408, Londres, Derwent Publications Ltd., AN 94-057713 & BR-9202033-A (PEREZ BARRENECHEA) 30.11.93 * Resumen *	1-12
A	BASE DE DATOS WPIL en QUESTEL, semana 8340, Londres, Derwent Publications Ltd., AN 83-781703 & SU-979360-A (PERM CELLULOSE PAPE) 07.12.82 * Resumen *	1-12

Categoría de los documentos citados X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
El presente informe ha sido realizado <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones n°:		
Fecha de realización del informe 24.03.98	Examinador A. Maquedano Herrero	Página 1/1

BEST AVAILABLE COPY